



PCT/EP03/14868

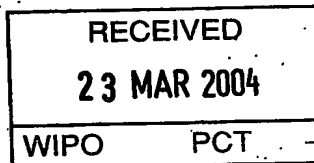
Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**

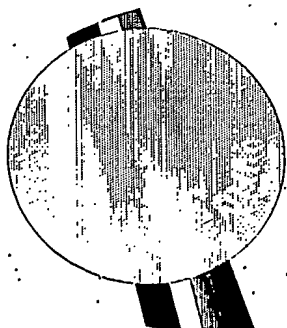
N. MI2003 A 000006



*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, 11 FEB. 2004



IL DIRIGENTE
Paola Giuliano
Dr.ssa Paola Giuliano

AF 2665/031/IT

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A.
 Residenza MILANO codice 0000008521920961
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scl) _____ gruppo/sottogruppo _____

"CATALIZZATORE DI FLUORURO DI ALLUMINIO"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA _____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) LUZZATO PAOLO 3) _____
 2) _____ 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

1) _____
 2) _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 1,6 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare).....
 Doc. 2) ☐ PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare).....
 Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
 Doc. 4) ☒ RIS designazione inventore
 Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
 Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione
 Doc. 7) ☐ _____ nominativo completo del richiedente

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

8) attestati di versamento, totale CENTOTANTOTTO/51 obbligatorio

COMPILATO IL 10.3/01/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

CONTINUA SI/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI MILANO codice 15

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2003A 000006 Reg. A.

L'anno DUEMILATRE, il giorno TRE, del mese di GENNAIO

Il(I) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto sopra riportata.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE



L'UFFICIALE ROGANTE
R: SCOGGIO

REG. A

DATA DI DEPOSITO 10/3/01/2003 A F 2665/031

NUMERO BREVETTO _____

DATA DI RILASCIO / /

B. TITOLO

"CATALIZZATORE DI FLUORURO DI ALLUMINIO"

L. RIASSUNTO

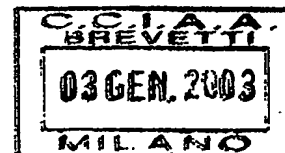
FLUORURO D'ALLUMINIO OTTENIBILE MEDIANTE IMPREGNAZIONE DI FLUORURO DI ALLUMINIO AVENTE UN CONTENUTO IN FLUORO NON INFERIORE AL 90% CON UNA SOLUZIONE ACQUOSA CONTENENTE UNO O PIÙ SALI DI METALLI ALCALINI.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in
Milano, Via Turati, 12.



* * * * *

La presente invenzione riguarda un catalizzatore a base di fluoruro d'alluminio avente migliorata attività e il relativo processo di preparazione.

E' ben noto che il fluoruro d'alluminio (AlF_3) è un solido inorganico largamente utilizzato nell'industria chimica come catalizzatore eterogeneo, per esempio nelle reazioni tipo Friedel-Crafts o in quelle di scambio di alogeno o di somma di acidi alogenidrici su legami multipli carbonio-carbonio, in virtù della sua elevata acidità di Lewis. Si veda ad esempio il brevetto FR 1.383.927, dove AlF_3 viene utilizzato per catalizzare la somma di HF sull'acetilene. AlF_3 è inoltre utilizzato come supporto per altre fasi catalitiche.

E' anche noto che il catalizzatore AlF_3 , si veda ad esempio il citato brevetto FR 1.383.927, dà luogo a reazioni parassite che portano alla formazione di sottoprodotti indesiderati, oppure alla formazione di residui carboniosi che aderiscono al catalizzatore e ne riducono l'attività. Quest'ultimo fenomeno è ben noto a chi è esperto nell'arte della catalisi eterogenea, e viene in genere definito con il termine inglese di "fouling", o più specificamente di "coking" quando i contaminanti sono costituiti da una sostanza simile al car-

bone. La formazione di sottoprodotti e il fenomeno di "fouling" influenzano negativamente i processi industriali, sia per il maggior consumo di materie prime che per le fermate necessarie per rigenerare il catalizzatore.

Era sentita l'esigenza di avere a disposizione un catalizzatore migliorato che non presentasse gli svantaggi sopra indicati.

E' stato ora sorprendentemente e inaspettatamente trovato dalla Richiedente che questo problema tecnico può essere risolto trattando il fluoruro d'alluminio con il procedimento qui di seguito descritto.

Costituisce un oggetto della presente invenzione fluoruro d'alluminio ottenibile trattando, ad esempio mediante impregnazione, un fluoruro di alluminio di partenza avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.

Come fluoruro di alluminio da trattare si può utilizzare un qualsiasi fluoruro di alluminio noto nell'arte, avente, come detto, un contenuto di fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con area superficiale non inferiore a 25 m²/g, ed è costituito sostanzialmente dalla fase cristallina denominata γ (gamma).

Detto fluoruro d'alluminio di partenza è un solido cri-

stallino ottenibile in generale dalla fluorurazione con HF di allumina. I metodi di sintesi di AlF_3 da allumina sono noti nell'arte, si vedano ad esempio USP 6.187.280 e USP 6.436.362 a nome della Richiedente.

La fluorurazione dell'allumina viene effettuata con HF a temperature da $250^{\circ}C$ a circa $450^{\circ}C$, preferibilmente maggiori di $300^{\circ}C$ fino a $400^{\circ}C$, per un tempo sufficiente a ottenere una quantità in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95%.

E' vantaggioso che la pressione parziale di HF sia bassa, specialmente all'inizio della fluorurazione, in modo da moderare lo sviluppo di calore che potrebbe localmente aumentare la temperatura al di sopra dei limiti sopra indicati.

E' possibile diluire HF con un gas inerte nelle condizioni di fluorurazione, ad esempio aria o azoto. La pressione parziale di HF é generalmente compresa tra 0,1 e 0,5.

Un miglior controllo della temperatura é realizzabile effettuando la reazione in letto fluido, e questo é il modo preferito di effettuare la fluorurazione. In questo caso l'allumina da fluorurare ha una granulometria compatibile con l'utilizzo in letto fluido.

In generale l'allumina utilizzata contiene meno dello 0,1% in peso di ognuno dei contaminanti che sono indesiderabili nel prodotto finale AlF_3 , quali ad esempio ferro, solfati.

Nel caso le allumine siano in forma idrata, è preferibile far precedere alla fluorurazione una fase di calcinazione in aria o azoto, a temperatura tra 300°C e 400°C. Questo limita lo sviluppo d'acqua durante la reazione, che è indesiderabile in quanto favorisce la corrosione delle apparecchiature.

Il fluoruro d'alluminio così ottenuto ha preferibilmente le caratteristiche descritte nei citati brevetti; in particolare l'area superficiale non inferiore a 25 m²/g, ed è costituito principalmente dalla fase cristallina denominata γ (gamma).

Si intende per allumina un ossido di alluminio, eventualmente idrato, preferibilmente in forma cristallina di bohemite o pseudo-bohemite, opzionalmente contenente ossido di silicio (silice), generalmente in quantità fino al 15% in peso. Quest'ultima composizione viene definita comunemente silico-allumina. Nella presente domanda di brevetto con il termine "allumina" si intendono anche le silico-allumine. La forma fisica di queste allumine può essere sia in polvere che in granuli (pellets).

Le allumine contenenti silice vengono preparate con metodi noti nell'arte, per esempio mediante spray-drying di opportuni precursori. Dette allumine sono prodotti commercialmente disponibili, per esempio sotto i marchi Pural[®] e Siral[®] della ditta Sasol.

Le allumine, le allumine contenenti silice ed i fluoruri



d'alluminio vengono caratterizzati mediante tecniche ben note a chi sia esperto nell'arte della caratterizzazione dei solidi: l'area superficiale (AS) è misurata per adsorbimento di azoto secondo il metodo BET; il volume dei pori è misurato per intrusione di mercurio ad alta pressione; le fasi cristalline per diffrazione dei raggi X; le analisi compositive sono eseguite per via umida secondo metodi noti, oppure per fluorescenza ai raggi X per confronto con standard preparati sulla stessa matrice mediante aggiunte tarate.

I metalli alcalini dei sali utilizzati per trattare il fluoruro di alluminio di partenza sono quelli appartenenti al Gruppo I della tavola periodica; preferibilmente si utilizzano come metalli alcalini sodio e potassio, più preferibilmente potassio.

La soluzione acquosa utilizzata nel trattamento contiene uno o più sali di detti metalli.

Preferibilmente nei sali dei metalli alcalini utilizzati l'anione deriva da un acido inorganico, preferibilmente un acido forte, ad esempio acido cloridrico o nitrico.

La concentrazione di detti sali in acqua varia da 0,1 M a 0,0001 M, preferibilmente da 0,01 M a 0,001 M. Soluzioni più concentrate hanno un effetto inibitore oltre che sulle reazioni parassite anche sull'attività del catalizzatore.

Costituisce un ulteriore oggetto della presente invenzione un processo per preparare il catalizzatore fluoruro d'allu-

minio sopra descritto, trattando un fluoruro di alluminio di partenza, avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, ad esempio per impregnazione, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.

I sali dei metalli alcalini e le concentrazioni delle corrispondenti soluzioni acquose sono come sopra indicato.

Il contatto tra AlF_3 iniziale e la soluzione impregnante può essere effettuato in ogni modo tecnicamente realizzabile. Su scala di laboratorio è in genere più semplice immergere le particelle di solido nella soluzione. Su scala industriale si può ad esempio percolare o spruzzare il liquido su un letto di solido; questi metodi sono ben noti a chi sia esperto nell'arte della preparazione dei catalizzatori.

Quando il trattamento viene effettuato per impregnazione mediante immersione delle particelle del solido nella soluzione acquosa, è preferita l'agitazione.

La temperatura e la pressione a cui avviene questo contatto non sono critiche, purché tali da mantenere la soluzione allo stato liquido; si può ad esempio lavorare a pressione atmosferica e temperatura ambiente.

La durata del trattamento varia in funzione del metodo scelto per trattare AlF_3 ; generalmente, come ad esempio nel caso della dispersione in soluzione, il tempo di contatto è di almeno 30 minuti. La Richiedente ha verificato che tempi supe-

riori alle 2 ore non sono industrialmente utili.

Dopo il trattamento con la soluzione acquosa di metalli alcalini, il fluoruro di alluminio viene trattato per allontanare la soluzione in eccesso, per esempio per filtrazione, poi disidratato a temperature comprese tra 100°C e 150°C, preferibilmente 100°C-130°C.

Dopo la disidratazione il solido viene calcinato in un flusso di gas inerte, ad esempio azoto o elio, a una temperatura generalmente da 300°C a 450°C, preferibilmente da 350°C a 400°C.

E' stato trovato che è rilevante che la calcinazione avvenga ad una temperatura non inferiore a 300°C e non superiore a 450°C. Infatti al di sotto di 300°C l'eliminazione dell'acqua adsorbita è troppo lenta, al di sopra di 450°C si verifica una parziale degradazione del solido.

Nel caso il catalizzatore debba operare in un reattore a letto fluidizzato, l'allumina di partenza deve avere una granulometria compatibile per detto utilizzo, come è noto a chi è esperto nell'arte.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che con il catalizzatore ottenibile con il processo secondo la presente invenzione, come detto, le reazioni secondarie sono ridotte, quindi la selettività dei processi è migliorata rispetto a quella ottenuta utilizzando AlF_3 , tal quale.

I processi in cui viene utilizzato il catalizzatore ottenibile con il processo secondo la presente invenzione sono per esempio le reazioni tipo Friedel-Crafts o quelle di scambio di alogeno o di somma di acidi alogenidrici su legami multipli carbonio-carbonio, in virtù della sua elevata acidità di Lewis. In particolare detto catalizzatore si può utilizzare nell'isomerizzazione di HCFC, ad esempio l'isomerizzazione di 123a a 123.

Per le applicazioni industriali di HCFC 123 è importante ottenere il composto esente da 123a. Ad esempio, nella preparazione di schiume poliuretatiche in cui HCFC 123 è usato come agente espandente, in presenza di 123a si forma HCl che corrode i circuiti metallici degli impianti.

La reazione di isomerizzazione avviene in fase gassosa a temperature da 180°C a 400°C, preferibilmente da 220°C a 320°C.

I tempi di contatto con il catalizzatore non sono particolarmente critici. Generalmente sono compresi da 5 a 100 secondi.

Il catalizzatore AlF_3 , ottenibile con il procedimento secondo la presente invenzione può essere utilizzato anche come supporto per preparare altri catalizzatori.

Seguono alcuni esempi a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.



ESEMPI**ESEMPIO 1a****Preparazione del catalizzatore**

Un campione di 12 g di fluoruro d'alluminio, sotto forma di polvere fine adatta all'uso in letti fluidi (ottenuto per fluorurazione di una silico-allumina tipo Sasol Siral[®]1.5, come descritto in USP 6.187.280), viene sospeso per 60 minuti sotto costante agitazione, a temperatura ambiente (20°C-25°C), in 400 cc di una soluzione acquosa contenente KCl alla concentrazione 0,001 molare.

Il campione viene successivamente filtrato per eliminare la soluzione in eccesso, poi asciugato in stufa a 105°C per 4 ore ed infine caricato in un reattore tubolare, riscaldato elettricamente, e calcinato a 380°C per 4 ore in flusso di elio.

ESEMPIO 1b**Preparazione del catalizzatore**

La stessa procedura dell'esempio 1a viene ripetuta ma utilizzando una soluzione di KCl alla concentrazione 0,01 mol/L.

ESEMPIO 1c**Preparazione del catalizzatore**

La stessa procedura dell'esempio 1a viene ripetuta ma utilizzando una soluzione di KCl alla concentrazione 0,1 mol/L.

ESEMPIO 2a**Isomerizzazione di HCFC-123a a HCFC-123**

10 g (circa 11 cc) del catalizzatore dell'esempio 1a vengono caricati in un reattore tubolare di circa 20 mm di diametro interno, riscaldato mediante resistenze elettriche. Si porta alla temperatura di 380°C in flusso di elio e si mantiene questa temperatura per 4 ore allo scopo di eliminare eventuali tracce di umidità assorbita.

Successivamente si porta alla temperatura di reazione di 350°C e si alimenta al reattore una miscela di isomeri di HCFC-123 ($C_2F_3HCl_2$) contenente, come percento in peso, 11% di isomero 123a (CF_2Cl-CH_2Cl), 89% di isomero 123 (CF_3-CHCl_2) e tracce (circa 0,05%) di CFC-113, la miscela diluita in elio in rapporto in volume 30% miscela iniziale/70% elio.

La pressione nel reattore è quella atmosferica.

Il flusso totale alimentato è di 400 scc/h (cc standard, misurati a pressione atmosferica e alla temperatura di 25°C).

Il tempo di contatto nominale alla temperatura di reazione e a pressione atmosferica è pari a 48 s.

I gas in uscita dal reattore vengono campionati in fase gas e analizzati via GLC.

L'attività del catalizzatore rimane costante durante tutto il tempo dell'esperimento.

La seguente analisi è rappresentativa dei risultati ottenuti. Le percentuali sono in peso.

123	97,1 %
123a	0,3 %
altri	2,6 %

Per "altri" si intendono vari composti alogenati a 2 atomi di carbonio, principalmente HCFC-124 ($\text{CF}_3\text{-CHFC1}$), CFC-113a ($\text{CF}_3\text{-CCl}_3$), e CFC-1111 ($\text{CCl}_2\text{=CFCl}$).

La conversione del 123a a 123 é 97%, la selettività della reazione é circa 97,5%.

ESEMPIO 2b

Nel reattore dell'esempio 2a vengono caricati 10 g del catalizzatore preparato come nell'esempio 1b e sono trattati come nell'esempio 2a.

Alla temperatura di 350°C viene alimentata una miscela di 123/123a (98,5/1,5%) diluita in elio in rapporto in volume 30% miscela iniziale/70% elio. Il flusso totale é di 550 cc/min.

La seguente analisi è rappresentativa dei risultati ottenuti. Le seguenti percentuali sono in peso.

123	99,0 %
123a	0,3 %
altri	0,7 %

La composizione isomerica del 123 nei prodotti è la stessa che nell'esempio precedente.

La selettività è superiore a 99%.

ESEMPIO 2c

Nel reattore dell'esempio precedente vengono caricati e

trattati come negli esempi precedenti 10 g di un catalizzatore preparato come nell'esempio 1c.

Alla temperatura di 350°C viene alimentata una miscela di 123/123a (composizione isomerica 89,1%-10,9%) diluita in elio nello stesso rapporto in volume degli esempi precedenti, con una portata ed un tempo di contatto uguali a quelli dell'esempio 2a.

La seguente analisi è rappresentativa dei risultati ottenuti. Le percentuali sono in peso.

123	94,0 %
123a	5,3 %
altri	0,7 %

La selettività è la stessa dell'esempio 2b.

ESEMPIO 3 confronto

Lo stesso AlF_3 utilizzato come materia prima negli esempi precedenti viene utilizzato nella reazione di isomerizzazione tal quale, senza l'impregnazione con la soluzione del sale di metallo alcalino.

10 g vengono caricati nel reattore sopra descritto e trattati nello stesso modo degli esempi precedenti; alla temperatura di 350°C viene alimentata al reattore una miscela di HCFC-123/123a, contenente 12% di isomero 123a, diluita in elio nello stesso rapporto in volume utilizzato negli esempi precedenti.

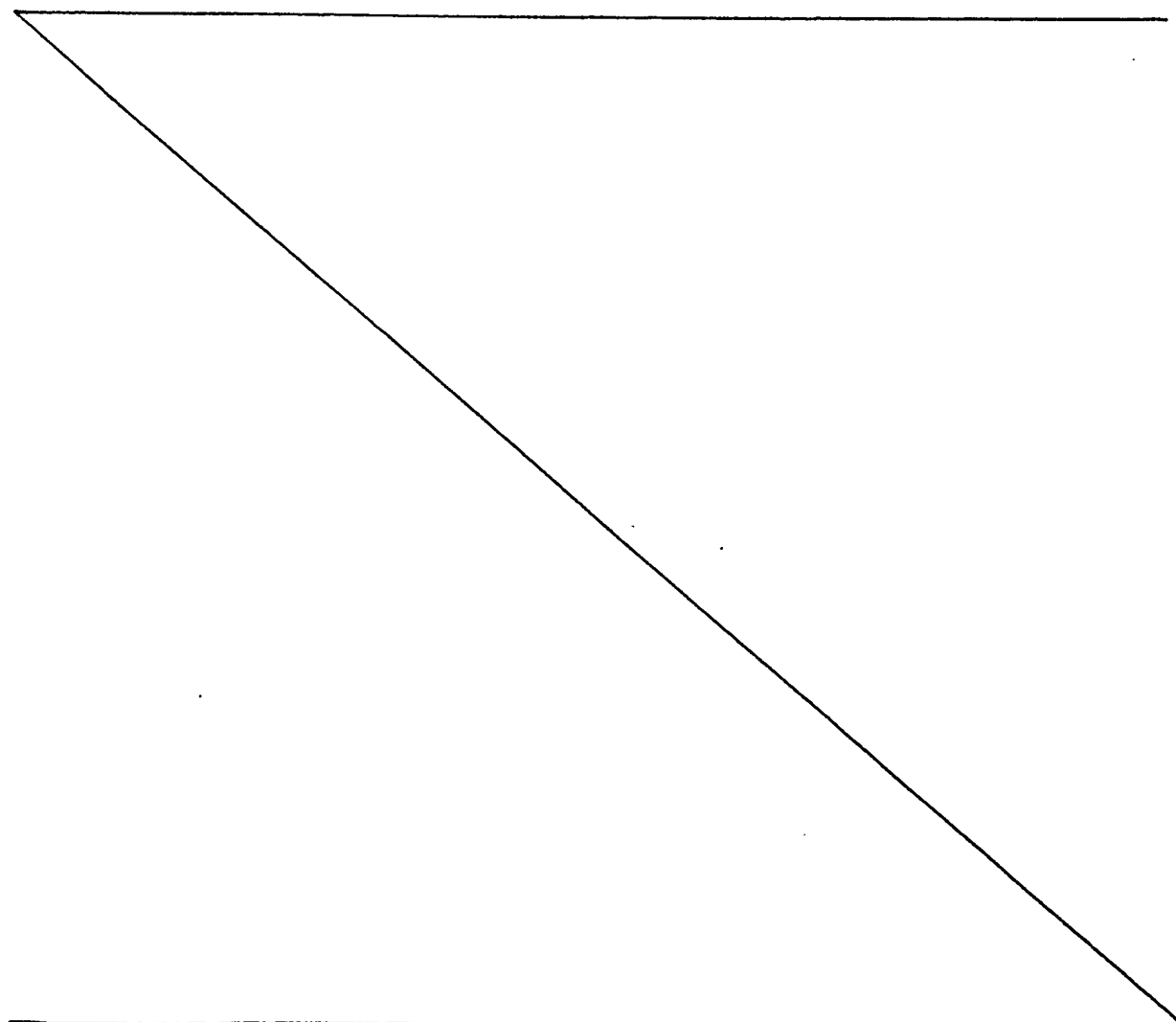
Il flusso totale è di 570 scc/h. tempo di contatto



nominale è di 33 s. I gas sono campionati ed analizzati come negli esempio precedenti; la seguente analisi è rappresentativa dei risultati ottenuti (% peso):

123	89,0 %
123a	0,3 %
altri	10,7 %

In questo esperimento la selettività risulta molto inferiore (<90%) rispetto a quella che si ottiene nella medesima reazione utilizzando il catalizzatore dell'invenzione.



RIVENDICAZIONI

1. Fluoruro d'alluminio ottenibile trattando il fluoruro di alluminio di partenza avente un contenuto in fluoro non inferiore al 90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.
2. Fluoruro di alluminio secondo la rivendicazione 1, in cui l'area superficiale non é inferiore a 25 m²/g, ed é costituito sostanzialmente dalla fase cristallina denominata γ (gamma).
3. Fluoruro di alluminio secondo le rivendicazioni 1-2, in cui i metalli alcalini dei sali che si utilizzano appartengono al Gruppo I della tavola periodica; preferibilmente come metalli alcalini si utilizzano sodio e potassio, più preferibilmente potassio.
4. Fluoruro di alluminio secondo la rivendicazione 3, in cui l'anione del sale deriva da un acido inorganico, preferibilmente un acido forte.
5. Fluoruro di alluminio secondo le rivendicazioni 1-4, in cui la concentrazione dei sali di metalli alcalini in acqua é da 0,1 M a 0,0001 M, più preferibilmente da 0,01 M a 0,001 M.
6. Processo per preparare il fluoruro d'alluminio secondo le rivendicazioni 1-5, in cui il fluoruro di alluminio di partenza, avente un contenuto in fluoro non inferiore al

90%, preferibilmente non inferiore al 95% rispetto allo stechiometrico, viene trattato con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.

7. Processo per preparare il fluoruro d'alluminio secondo la rivendicazione 6, in cui il fluoruro di alluminio di partenza viene trattato mediante impregnazione con una soluzione acquosa contenente uno o più sali di metalli alcalini.
8. Processo secondo le rivendicazioni 6-7, in cui AlF_3 dopo impregnazione viene trattato per allontanare la soluzione in eccesso, disidratato a temperature comprese tra $100^{\circ}C$ e $150^{\circ}C$, preferibilmente $100^{\circ}C$ - $130^{\circ}C$ e calcinato in un flusso di gas inerte, a una temperatura generalmente da $300^{\circ}C$ a $450^{\circ}C$, preferibilmente da $350^{\circ}C$ a $400^{\circ}C$.
9. Uso di AlF_3 secondo le rivendicazioni 1-5 come catalizzatore.
10. Uso di AlF_3 secondo la rivendicazione 9 nelle reazioni tipo Friedel-Crafts, in quelle di scambio di alogeno e di somma di acidi alogenidrici su legami multipli carbonio-carbonio.
10. Uso di AlF_3 secondo la rivendicazione 9 come catalizzatore nella reazione di isomerizzazione di 123a a 123.

Milano, 03 GEN. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

